

Rec'd PCT/REG 01 JUN 2005

PCT/EP200 3 / 0 5 0 8 9 8

10/37063 27. 11. 2003

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

**SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
CONFÉDÉRATION SUISSE  
CONFEDERAZIONE SVIZZERA**

REC'D 12 FEB 2004	
WIPO	PCT

### Bescheinigung

Die beiliegenden Akten stimmen mit den ursprünglichen technischen Unterlagen des auf der nächsten Seite bezeichneten Patentgesuches für die Schweiz und Liechtenstein überein. Die Schweiz und das Fürstentum Liechtenstein bilden ein einheitliches Schutzgebiet. Der Schutz kann deshalb nur für beide Länder gemeinsam beantragt werden.

### Attestation

### CERTIFIED COPY OF PRIORITY DOCUMENT

Les documents ci-joints sont conformes aux pièces techniques originales de la demande de brevet pour la Suisse et le Liechtenstein spécifiée à la page suivante. La Suisse et la Principauté de Liechtenstein constituent un territoire unitaire de protection. La protection ne peut donc être revendiquée que pour l'ensemble des deux Etats.

### Attestazione

I documenti allegati sono conformi agli atti tecnici originali della domanda di brevetto per la Svizzera e il Liechtenstein specificata nella pagina seguente. La Svizzera e il Principato di Liechtenstein formano un unico territorio di protezione. La protezione può dunque essere rivendicata solamente per l'insieme dei due Stati.

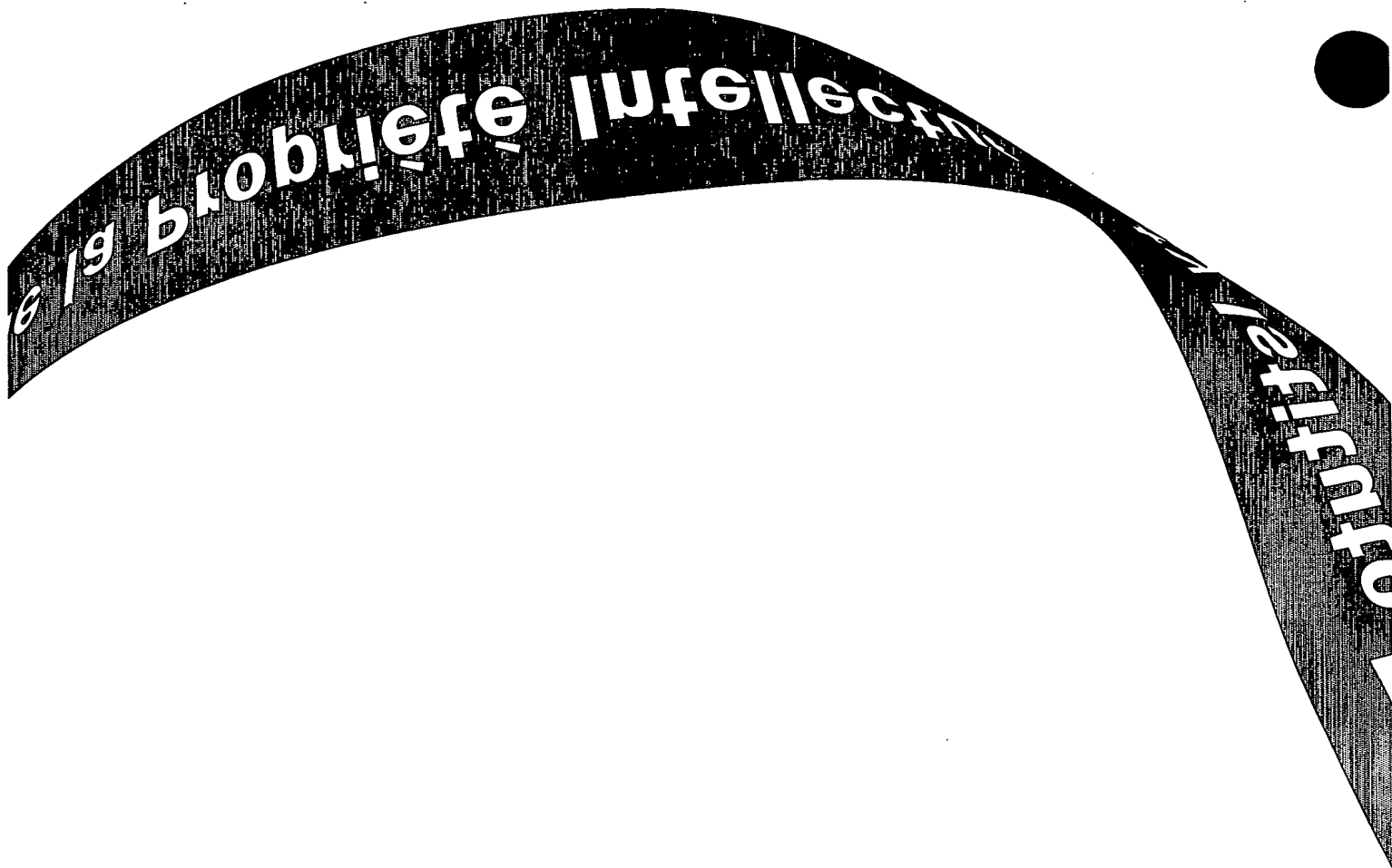
Bern, 1. OKT. 2003

Eidgenössisches Institut für Geistiges Eigentum  
Institut Fédéral de la Propriété Intellectuelle  
Istituto Federale della Proprietà Intellettuale

Patentverfahren  
Administration des brevets  
Amministrazione dei brevetti

*H. Jenni*  
Heinz Jenni

BEST AVAILABLE COPY



**Patentgesuch Nr. 2002 2058/02**

**HINTERLEGUNGSBESCHEINIGUNG (Art. 46 Abs. 5 PatV)**

Das Eidgenössische Institut für Geistiges Eigentum bescheinigt den Eingang des unten näher bezeichneten schweizerischen Patentgesuches.

**Titel:**

In organischen Lösungsmittel lösliche Azofarbstoffe.

**Patentbewerber:**

Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.

Klybeckstrasse 141

4057 Basel

**Anmeldedatum:** 05.12.2002

**Voraussichtliche Klassen:** C09B

### In organischen Lösungsmitteln lösliche Azofarbstoffe

Die vorliegende Erfindung betrifft in organischen Lösungsmitteln lösliche Azofarbstoffe auf Benzimidazol-pyridon-Basis, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung zur Herstellung gefärbter Kunststoffe oder polymerer Farbpartikel, sowie als Drucktinten und Druckfarben, Anstrichstoffe und Holzbeizen.

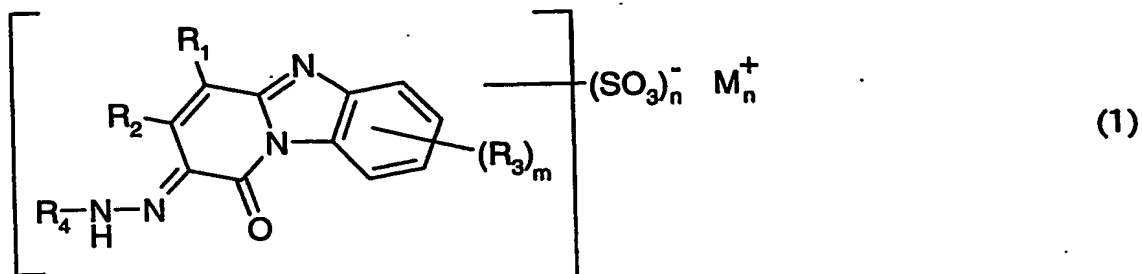
Aus der DE-A-2 004 488 sind wasserlösliche Azofarbstoffe bekannt, die zur Färbung von Textilmaterialien Verwendung finden. Diese Farbstoffe zeigen aber keine Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln.

Aus der DE-A-2 023 295 sind ferner wasserunlösliche Azofarbstoffe ohne Sulfogruppe bekannt, die zur Färbung von Textilmaterial, Kunststoffen oder als Pigmente verwendet werden.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht nun darin, in organischen Lösungsmitteln sehr gut lösliche Verbindungen mit hoher Lichtehtheit bereit zu stellen, die z.B. als lösliche Druckfarbstoffe und Holzbeizen und zum Färben von polaren Kunststoffen Verwendung finden können und in Wasser lediglich gering löslich sind. Dies kann mit den heute bekannten Verbindungen nicht erreicht werden.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass die erfindungsgemässen Azofarbstoffe welche in der Form eines Ammoniumsalzes enthaltend aliphatische oder aromatische Substituenten oder in der Form eines Phosphoniumsalzes vorliegen, die oben angegebene Aufgabe weitgehend erfüllen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit Azofarbstoffe der Formel



worin

$R_1$  -CN, -COOR<sub>5</sub>, -CONR<sub>6</sub>R<sub>7</sub>, oder ein heterocyclischer Ring ist,  
 $R_2$  unsubstituiertes oder substituiertes Alkyl, unsubstituiertes oder substituiertes Aryl,  
 -CF<sub>3</sub>, -COOR<sub>5</sub>, -CONR<sub>6</sub>R<sub>7</sub> oder COR<sub>5</sub> ist,  
 $R_3$  Wasserstoff, -SO<sub>3</sub>M, Alkyl, Alkoxy, Alkylcarbonyl, -NO<sub>2</sub>, Halogen ist,  
 $R_4$  substituiertes Aryl, substituiertes Heteroaryl oder ein Rest Aryl-N=N-Aryl, wobei der  
 eine oder beide Arylreste in Aryl-N=N-Aryl unsubstituiert oder substituiert sind, oder  
 ein Rest Heteroaryl-N=N-Heteroaryl, wobei der eine oder beide Heteroarylreste in He-  
 teroaryl-N=N-Heteroaryl unsubstituiert oder substituiert sind, ist,  
 $R_5$  Wasserstoff, Alkyl oder unsubstituiertes oder substituiertes Aryl ist,  
 $R_6$  Wasserstoff, Alkyl oder unsubstituiertes oder substituiertes Aryl ist,  
 $R_7$  Wasserstoff, Alkyl oder unsubstituiertes oder substituiertes Aryl ist,  
 $M^+$  ein Kation ist,  
 n eine Zahl 1, 2 oder 3 ist, und  
 m eine Zahl 1, 2 oder 3 ist.

$R_1$  als heterocyclischer Ring ist z.B. ein heterocyclischer Ring der Thiophen-, Furan-, Benzofuran-, Imidazol-, Pyrazol-, Pyridin-, Pyrazin-, Chinolin-, Indol-, Thiazol-, Indolin-, Morphin-, Pyrrolidin-, Piperidin- und Piperazinreihe.

$R_2$  als Alkyl ist bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, wie z.B. Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec-Butyl, tert-Butyl, Amyl, tert.-Amyl (1,1-Dimethylpropyl), 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, Hexyl, 1-Methylpentyl, Neopentyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, sowie die

dazugehörenden Isomeren, welches unsubstituiert oder durch Alkoxy, Hydroxy und/oder Carbonyl substituiert sein kann.

$R_2$  als ein substituiertes  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl ist insbesondere ein durch  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy und/oder Hydroxy substituiertes  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl.

$R_2$  als Aryl ist bevorzugt Phenyl, das unsubstituiert oder durch Alkyl, Alkoxy, Carbonyl, Halogen, Hydroxy, Amino, Sulfo, Sulfamid, Nitro, Cyano und/oder  $CF_3$  substituiert sein kann, oder Naphthyl das unsubstituiert oder durch Alkyl, Alkoxy, Carbonyl, Halogen, Hydroxy, Amino, Sulfo, Sulfamid, Nitro, Cyano und/oder  $CF_3$  substituiert sein kann.

$R_2$  als ein substituiertes Phenyl ist insbesondere ein durch  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy, Halogen, Nitro und/oder Sulfo substituiertes Phenyl, vor allem ein durch  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy und/oder Chlor substituiertes Phenyl.

$R_2$  als ein substituiertes Naphthyl ist insbesondere ein durch  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy, Halogen, Nitro und/oder Sulfo substituiertes Naphthyl, vor allem ein  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy und/oder Chlor substituiertes Naphthyl.

$R_3$  als Alkyl ist bevorzugt  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl, wie z.B. Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec-Butyl, tert-Butyl, Amyl, tert.-Amyl (1,1-Dimethylpropyl), 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, Hexyl, 1-Methylpentyl, Neopentyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, sowie die dazugehörenden Isomeren.

$R_3$  als Alkoxy ist bevorzugt  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy wie z.B. Methoxy, Ethoxy, geradekettiges oder verzweigtes Propoxy oder geradekettiges oder verzweigtes Butoxy.

$R_3$  als Alkylcarbonyl ist bevorzugt  $C_1$ - $C_4$ -Alkylcarbonyl wie z.B. Methylcarbonyl, Ethylcarbonyl, Propylcarbonyl und Butylcarbonyl.

$R_3$  als Halogen ist Chlor, Brom und Jod.

$R_4$  als substituiertes Aryl ist bevorzugt Phenyl, das unsubstituiert oder durch Alkyl, Alkoxy, Carbonyl, Halogen, Hydroxy, Amino, Sulfo, Sulfamid, Nitro, Cyano und/oder  $CF_3$  substituiert sein kann, oder Naphthyl das unsubstituiert oder durch Alkyl, Alkoxy, Carbonyl, Halogen, Hydroxy, Amino, Sulfo, Sulfamid, Nitro, Cyano und/oder  $CF_3$  substituiert sein kann.

$R_4$  als ein substituiertes Phenyl ist insbesondere ein durch  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy, Halogen, Nitro,  $CF_3$  und/oder Sulfo substituiertes Phenyl, vor allem ein durch  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy und/oder Chlor substituiertes Phenyl.

$R_4$  als ein substituiertes Naphthyl ist insbesondere ein durch  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy, Halogen, Nitro und/oder Sulfo substituiertes Naphthyl, vor allem ein  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy und/oder Chlor substituiertes Naphthyl.

$R_4$  als Heteroaryl ist z.B. ein Heteroaryl aus der Thiophen-, Furan-, Benzofuran-, Imidazol-, Pyrazol-, Pyridin-, Pyrazin-, Chinolin-, Indol-, Thiazol-, Indolin-, Morpholin-, Pyrrolidin-, Piperidin- und Piperazinreihe, das jeweils durch Hydroxy, Cyano und/oder Nitro substituiert sein kann.

Für die Arylreste in Aryl-N=N-Aryl in der Bedeutung von  $R_4$  gelten die vorderhand für Aryl angegebene Bedeutungen und Bevorzugungen.

Die Arylreste in Aryl-N=N-Aryl in der Bedeutung von  $R_4$  können z.B. durch Methyl, Methoxy,  $-NO_2$ ,  $-CF_3$  und/oder ein- oder mehrfach durch  $-SO_3M$  substituiert sein.

Für die Heteroarylreste in Heteroaryl-N=N-Heteroaryl in der Bedeutung von  $R_4$  gelten die vorderhand für Heteroaryl angegebene Bedeutungen und Bevorzugungen.

Die Heteroarylreste in Heteroaryl-N=N-Heteroaryl in der Bedeutung von  $R_4$  können z.B. durch Methyl, Methoxy,  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{CF}_3$  und/oder ein- oder mehrfach durch  $-\text{SO}_3\text{M}$  substituiert sein.

$R_5$  als Alkyl ist bevorzugt  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -Alkyl, wie z.B. Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec-Butyl, tert-Butyl, Amyl, tert.-Amyl (1,1-Dimethylpropyl), 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, Hexyl, 1-Methylpentyl, Neopentyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, sowie die dazugehörenden Isomeren.

$R_5$  als Aryl ist bevorzugt Phenyl, das unsubstituiert oder durch Alkyl, Alkoxy, Carbonyl, Halogen, Hydroxy, Amino, Sulfo, Sulfamid, Nitro, Cyano und/oder  $\text{CF}_3$  substituiert sein kann, oder Naphthyl das unsubstituiert oder durch Alkyl, Alkoxy, Carbonyl, Halogen, Hydroxy, Amino, Sulfo, Sulfamid, Nitro, Cyano und/oder  $\text{CF}_3$  substituiert sein kann.

$R_5$  als ein substituiertes Phenyl ist insbesondere ein durch  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkoxy, Halogen, Nitro und/oder Sulfo substituiertes Phenyl, vor allem ein durch  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkoxy und/oder Chlor substituiertes Phenyl.

$R_5$  als ein substituiertes Naphthyl ist insbesondere ein durch  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkoxy, Halogen, Nitro und/oder Sulfo substituiertes Naphthyl, vor allem ein  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkoxy und/oder Chlor substituiertes Naphthyl.

$R_6$  als Alkyl ist bevorzugt  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -Alkyl, wie z.B. Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec-Butyl, tert-Butyl, Amyl, tert.-Amyl (1,1-Dimethylpropyl), 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, Hexyl, 1-Methylpentyl, Neopentyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, sowie die dazugehörenden Isomeren.



$R_6$  als Aryl ist bevorzugt Phenyl, das unsubstituiert oder durch Alkyl, Alkoxy und/oder Sulfo substituiert sein kann, und Naphthyl das unsubstituiert oder durch Alkyl, Alkoxy und/oder Sulfo substituiert sein kann.

$R_6$  als ein substituiertes Phenyl ist insbesondere ein durch  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy und/oder Sulfo substituiertes Phenyl.

$R_6$  als ein substituiertes Naphthyl ist insbesondere ein durch  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy und/oder Sulfo substituiertes Naphthyl.

$R_7$  als Alkyl ist bevorzugt  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl, wie z.B. Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec-Butyl, tert-Butyl, Amyl, tert.-Amyl (1,1-Dimethylpropyl), 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, Hexyl, 1-Methylpentyl, Neopentyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, sowie die dazugehörenden Isomeren.

$R_7$  als Aryl ist bevorzugt Phenyl, das unsubstituiert oder durch Alkyl, Alkoxy und/oder Sulfo substituiert sein kann, und Naphthyl das unsubstituiert oder durch Alkyl, Alkoxy und/oder Sulfo substituiert sein kann.

$R_7$  als ein substituiertes Phenyl ist insbesondere ein durch  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy und/oder Sulfo substituiertes Phenyl.

$R_7$  als ein substituiertes Naphthyl ist insbesondere ein durch  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy und/oder Sulfo substituiertes Naphthyl.

Das Kation  $M^+$  ist z.B.  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $\frac{1}{2} Mg^{2+}$ ,  $\frac{1}{2} Ca^{2+}$ , 18 Krone 6  $Na^+$  oder  $N(R_8)_4^+$ , worin  $R_8$  unabhängig voneinander die Bedeutung von Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_{16}$ -Alkyl hat.

Das Kation  $N(R_8)_4^+$  ist z.B. ein quaternisiertes Primene 81 (Primene 81 ist die Handelsname von einem  $C_{12}$ - $C_{14}$  primären Amin der Firma Rohm & Haas),  $N^+[(CH_2)_3CH_3]_4$ ,  $N^+(C_{16}H_{33})(CH_3)_3$  und  $N^+(C_{10}H_{21})_2(CH_3)_2$ , sowie ein Phosphoniumsalz

$R_8$  als  $C_1$ - $C_{16}$ -Alkyl, ist z.B. Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec-Butyl, tert-Butyl, Amyl, tert.-Amyl (1,1-Dimethylpropyl), 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, Hexyl, 1-Methylpentyl, Neopentyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tetradecyl, Hexadecyl sowie die dazugehörigen Isomeren.

$R_1$  ist bevorzugt  $-\text{CN}$  und  $-\text{CONH}_2$ .

$R_2$  ist bevorzugt Methyl, Isopropyl,  $\text{CF}_3$  und Phenyl.

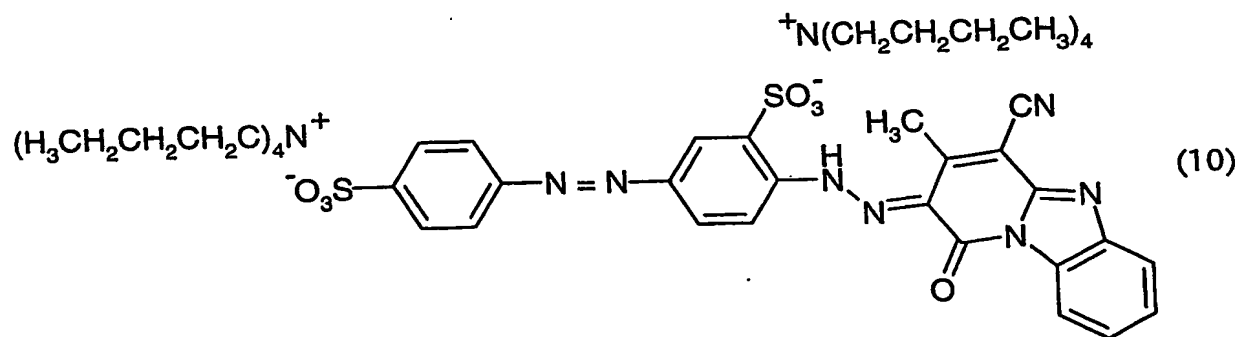
$R_3$  ist bevorzugt Wasserstoff und  $-\text{SO}_3\text{M}$ .

$R_4$  ist bevorzugt Phenyl das durch Methoxy und/oder durch  $-\text{NO}_2$  und/oder durch  $-\text{CF}_3$  und/oder ein- oder mehrfach durch  $-\text{SO}_3\text{M}$  substituiert ist.

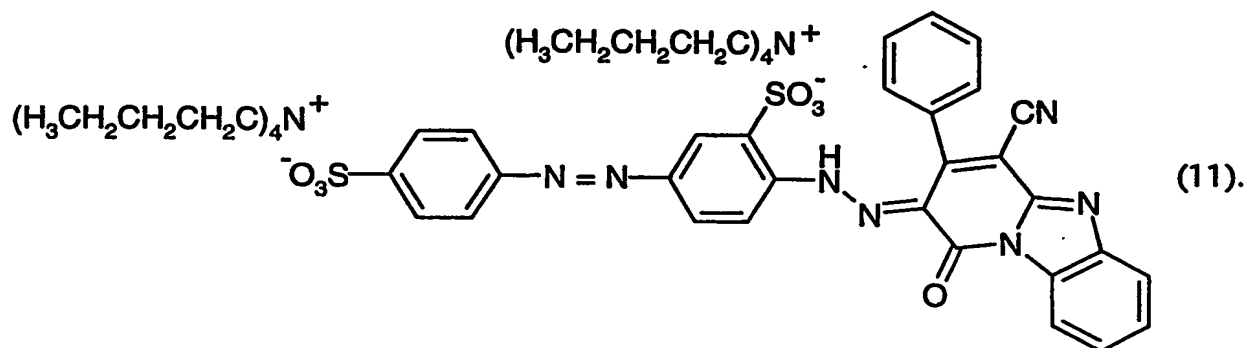
Als  $R_4$  ebenfalls bevorzugt ist Naphthyl das ein- oder mehrfach durch  $-\text{SO}_3\text{M}$  substituiert ist.

Bevorzugt als Kation sind Primene 81,  $\text{N}^+[(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_4$ ,  $\text{N}^+(\text{C}_{16}\text{H}_{33})(\text{CH}_3)_3$  und  $\text{N}^+(\text{C}_{10}\text{H}_{21})_2(\text{CH}_3)_2$ .

Besonders bevorzugte Azofarbstoffe der Formel (1) sind die Verbindungen der Formeln



und

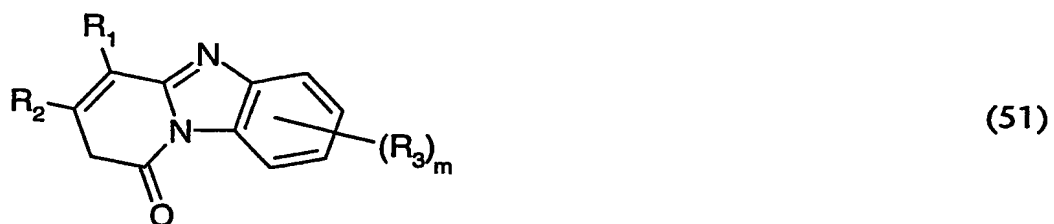


Einen weiteren Gegenstand der vorliegenden Erfindung stellt die Herstellung der Azofarbstoffe der Formel (1) dar.

Die Azofarbstoffe der Formel (1) können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden. Man erhält sie beispielsweise, indem man eine Verbindung der Formel



diazotiert und auf eine Kupplungskomponente der Formel



kuppelt, wobei  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ , und  $m$  die unter der Formel (1) angegebenen Bedeutungen haben und die Diazokomponente und/oder die Kupplungskomponente mindestens eine Sulfogruppe enthalten die anschliessend mit der geeigneten Base enthaltend das Kation  $M^+$  neutralisiert wird..

Die Diazotierung der Verbindungen der Formel (50) erfolgt in an sich bekannter Weise, z.B. mit Natriumnitrit in saurem, z.B. salzsaurem oder schwefelsaurem, wässrigem

Medium. Die Diazotierung kann aber auch mit anderen Diazotierungsmitteln, z.B. mit Nitrosylschwefelsäure ausgeführt werden. Bei der Diazotierung kann eine zusätzliche Säure im Reaktionsmedium anwesend sein, z.B. Phosphorsäure, Schwefelsäure, Essigsäure, Propionsäure, Salzsäure oder Mischungen dieser Säuren, z.B. Mischungen aus Phosphorsäure und Essigsäure. Zweckmässig wird die Diazotierung bei Temperaturen von -10 bis 30° C, vorzugsweise von -10° C bis Raumtemperatur, durchgeführt.

Die Kupplung der diazotierten Verbindung der Formel (50) auf die Kupplungskomponente der Formel (51) erfolgt ebenfalls in bekannter Weise, beispielsweise in saurem, wässrigem oder wässrig-organischem Medium, vorteilhaft bei Temperaturen von -10 bis 30° C, insbesondere unter 10° C. Als Säuren verwendet man z.B. Salzsäure, Essigsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure. Diazotierung und Kupplung können beispielsweise im gleichen Reaktionsmedium durchgeführt werden.

Die Diazokomponenten der Formel (50) und die Kupplungskomponenten der Formel (51) sind z. T. bekannt oder können auf an sich bekannte Art und Weise hergestellt werden wie beispielsweise nach einem Verfahren aus der DE-A-2 004 488.

Bei den organischen Lösungsmitteln in denen die erfindungsgemässen Azofarbstoffe löslich sind, handelt es sich z.B. um linearkettige, verzweigte oder cyclische Alkohole, linearkettige, verzweigte oder cyclische Ketone, Carbonsäureester, Toluol und Xylol.

Insbesondere sehr gut löslich sind die erfindungsgemässen Azofarbstoffe in polaren Lösungsmitteln, vor allem in Methanol, Ethanol, Essigsäureethylester, Essigsäurebutylester und Isobutylmethylketon.

Einen weiteren Gegenstand der vorliegenden Erfindung stellt ein Verfahren zur Herstellung gefärbter Kunststoffe oder polymerer Farbpartikel dar, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man ein hochmolekulares organisches Material und eine färbe-

risch wirksame Menge mindestens eines Azofarbstoffes der Formel (1) miteinander vermischt.

Die Einfärbung der hochmolekularen, organischen Substanzen mit dem Azofarbstoff der Formel (1) erfolgt beispielsweise derart, dass man einen solchen Azofarbstoff diesen Substraten unter Verwendung von Walzwerken, Misch- oder Mahlapparaten zumischt, wodurch das Azofarbstoff im hochmolekularen Material gelöst oder fein verteilt wird. Das hochmolekulare organische Material mit dem beigemischten Azofarbstoff wird hierauf nach an sich bekannten Verfahren verarbeitet, wie beispielsweise Kalandrieren, Pressen, Strangpressen, Streichen, Spinnen, Giessen oder durch Spritzguss, wodurch das eingefärbte Material seine endgültige Form bekommt. Das Beimischen des Azofarbstoffes kann auch unmittelbar vor dem eigentlichen Verarbeitungsschritt durchgeführt werden, indem beispielsweise ein fester, beispielsweise pulverförmiger Azofarbstoff und ein granuliertes oder pulveriges hochmolekulares organisches Material, sowie gegebenenfalls auch Zusatzstoffe wie beispielsweise Additive, gleichzeitig direkt der Einlasszone einer Strangpresse kontinuierlich zudosiert werden, wo das Einmischen noch knapp vor der Verarbeitung stattfindet. Im allgemeinen ist jedoch ein vorgängiges Einmischen des Azofarbstoffes ins hochmolekulare organische Material bevorzugt, da gleichmässiger gefärbte Substrate erhalten werden können.

Oft ist es erwünscht, zur Herstellung von nicht starren Formlingen oder zur Verringerung ihrer Sprödigkeit den hochmolekularen Verbindungen vor der Verformung sogenannte Weichmacher einzuverleiben. Als solche können zum Beispiel Ester der Phosphorsäure, Phthalsäure oder Sebacinsäure dienen. Die Weichmacher können im erfindungsgemässen Verfahren vor oder nach der Einverleibung des Farbmittels in die Polymeren eingearbeitet werden. Es ist ferner möglich, zwecks Erzielung verschiedener Farbtöne den hochmolekularen, organischen Stoffen neben dem Azofarbstoff der Formel (1) auch weitere Azofarbstoffe oder andere Farbmittel in beliebigen Mengen zuzufügen, gegebenenfalls zusammen mit weiteren Zusatzstoffen wie z.B. Füllmitteln oder Siccativen.

Bevorzugt ist die Einfärbung von thermoplastischen Kunststoffen insbesondere in Form von Fasern.

Bevorzugte, erfindungsgemäss einfärbbare hochmolekulare organische Materialien sind ganz allgemein Polymere mit einer Dielektrizitätskonstante  $\geq 2,5$ , insbesondere Polyester, Polycarbonat (PC), Polystyrol (PS), Polymethylmethacrylat (PMMA), Polyamid, Polyethylen, Polypropylen, Styrol/Acrylnitril (SAN) oder Acrylnitril/Butadien/Styrol (ABS). Besonders bevorzugt sind Polyester und Polyamid. Ganz besonders bevorzugt sind lineäre aromatische Polyester, welche durch Polykondensation von Terephthalsäure und Glykolen, insbesondere Ethylenglykol oder Kondensationsprodukten aus Terephthalsäure und 1,4-Bis-(hydroxymethyl)-cyclohexan erhalten werden können, wie beispielsweise Polyethylenterephthalat (PET) oder Polybutylenterephthalat (PBTP); ferner Polycarbonate, z.B. solche aus  $\alpha, \alpha$ -Dimethyl-4,4-dihydroxydiphenylmethan und Phosgen, oder Polymere auf Polyvinylchlorid- sowie Polyamid-Basis, wie z.B. Polyamid 6 oder Polyamid 6.6.

Die erfindungsgemässen Azofarbstoffe verleihen den vorderhand genannten Materialien, vor allem den Polyester- und Polyamidmaterialien, farbstarke Farbtöne mit sehr guten Gebrauchseigenschaften, insbesondere eine gute Lichtechtheit.

Einen weiteren Gegenstand der vorliegenden Erfindung stellt eine wässrige Holzbeize, enthaltend mindestens einen Azofarbstoff der Formel (1).

Die erfindungsgemässe Holzbeize kann auch weitere Zusätze, wie z.B. UV-Absorber, Fungizide oder Insektizide, enthalten. Als Beispiele von UV-Absorbern seien die UV-Absorber der Benzotriazol-, 2-Hydroxybenzophenon-, 2-Hydroxy-1,3,5-triazin- und Oxalanilidreihe genannt. Als Beispiele von Fungiziden seien 1-Chloronaphthalen und Pentachlorophenol genannt. Als Beispiele von Insektiziden seien DDT, Cypermethrin, Propiconazol und Parathion genannt.

Die Holzbeize kann es weiteren organische Lösungsmittel, insbesondere Glykole, Polyglykole, Ketone oder Glykoether, und vor allem Alkohole enthalten.

Unter Holz, das mit dem erfindungsgemässen Azofarbstoff der Formel (1) gefärbt werden kann, sind in erster Linie Holzformkörper mit ausgedehnten Oberflächen, wie z.B. Holzbretter, Sperrholz und Spanplatten, welche furniert sein können, geschnitzte Holzgegenstände, sowie zu beispielsweise Möbeln zusammengeleimte, -genagelte oder -geschraubte Holzteile zu verstehen, daneben aber auch Holz in feinverteilter Form, wie z.B. Holzspäne oder Sägemehl. Für das erfindungsgemässe Verfahren eignen sich auch dünne Holzplatten, welche durch kontinuierliches Abschälen von Baumstämmen hergestellt werden und welche erst nach dem Färben zu dickeren Platten oder Werkstücken zusammengefügt, z.B. zusammengeklebt, werden.

Die Behandlung des zu färbenden Holzes kann z.B. so geschehen dass man das zu färbende Holz direkt mit einer Holzbeize, enthaltend einen Azofarbstoff der Formel (1) und gegebenenfalls einen Farbstoffstabilisator behandelt.

Das Aufbringen der erfindungsgemässen Holzbeize auf das Holz geschieht nach der üblichen Methoden, beispielsweise durch Eintauchen des Holzes im Bad der Holzbeize, durch Bepinseln, Besprühen oder durch Aufrakeln. Die Einwirkungsdauer kann hierbei bis zu mehreren Stunden betragen, wobei die Temperatur des Holzbeize-Bades in der Regel zwischen 20 und ca. 110°C liegen kann.

Nach Beendigung der Behandlung werden die Holzgegenstände in der Regel an der Luft bei Raumtemperatur getrocknet. Das behandelte Holz kann aber auch bei erhöhten Temperaturen bis ca. 100°C, z.B. in einem Umluft-Trockenschrank, getrocknet werden.

Mit der erfindungsgemässen Holzbeize können alle üblichen Holzsorten, wie z.B. Kiefer, Fichte, Tanne, Eiche, Esche, Buche, Ahorn, Nussbaum, Birnbaum, Teak, Mahago-

ni, Kastanie, Birke, Lärche, Haselnuss, Linde, Weide, Pappel, Ulme, Föhre, Platane, Abachi oder Espe behandelt werden.

Die mit den erfindungsgemässen Azofarbstoffen der Formel (1) behandelten Holzsorten stellen einen weiteren Gegenstand der vorliegenden Erfindung dar.

Die erfindungsgemässen Azofarbstoffe der Formel (1) können ferner zum Bedrucken von halbsynthetischen und insbesondere synthetischen hydrophoben Fasermaterialien, vor allem Textilmaterialien, verwendet werden. Textilmaterialien aus Mischgeweben, die derartige halbsynthetische bzw. synthetische hydrophobe Fasermaterialien enthalten, können ebenfalls mit Hilfe der erfindungsgemässen Azofarbstoffen bedruckt werden.

Als halbsynthetische Textilmaterialien kommen vor allem Cellulose $2^{1/2}$ -Acetat und Celluloseetriacetat in Frage.

Synthetische hydrophobe Textilmaterialien bestehen vor allem aus linearen, aromatischen Polyestern, beispielsweise solchen aus Terephthalsäure und Glykolen, besonders Ethylenglykol oder Kondensationsprodukten aus Terephthalsäure und 1,4-Bis-(hydroxymethyl)-cyclohexan; aus Polycarbonaten, z.B. solchen aus  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl-4,4'-dihydroxy-diphenylmethan und Phosgen, aus Fasern auf Polyvinylchlorid- sowie Polyamid-Basis.

Die erfindungsgemässen Azofarbstoffe eignen sich auch gut zum Bedrucken von Polyester/Wolle- und Polyester/Cellulosefaser-Mischgeweben.

Das genannte Textilmaterial kann dabei in den verschiedenen Verarbeitungsformen vorliegen, wie z.B. als Faser, Faden oder Vlies, als Gewebe oder Gewirke.



Es ist vorteilhaft, die erfindungsgemässen Azoarbstoffe vor ihrer Verwendung in ein Farbstoffpräparat zu überführen. Hierzu wird der Farbstoff vermahlen, so dass seine Teilchengrösse im Mittel zwischen 0,1 und 10 Mikron beträgt. Das Vermahlen kann in Gegenwart von Dispergiermitteln erfolgen. Beispielsweise wird der getrocknete Farbstoff mit einem Dispergiermittel gemahlen oder in Pastenform mit einem Dispergiermittel geknetet und hierauf im Vakuum oder durch Zerstäuben getrocknet. Mit den so erhaltenen Präparaten kann man nach Zugabe von Wasser Druckpasten herstellen.

Beim Bedrucken wird man die üblichen Verdickungsmittel verwenden, z.B. modifizierte oder nichtmodifizierte natürliche Produkte, beispielsweise Alginat, British-Gummi, Gummi arabicum, Kristallgummi, Johannisbrotkernmehl, Tragant, Carboxymethylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Stärke oder synthetische Produkte, beispielsweise Polyacrylamide, Polyacrylsäure oder deren Copolymere, oder Polyvinylalkohole. Die erfindungsgemässen Azofarbstoffe verleihen den genannten Materialien, vor allem dem Polyestermaterial, egale Farbtöne von sehr guten Gebrauchsechtheiten, insbesondere einer guten Lichtechtheit.

Die erfindungsgemässen Azofarbstoffe können auch gut verwendet werden zur Herstellung von Druckpasten zusammen mit anderen Farbstoffen.

Die vorstehend genannten Verwendungen der erfindungsgemässen Azoarbstoffe stellt ebenso einen Gegenstand der vorliegenden Erfindung dar, wie ein Verfahren zum Bedrucken von halbsynthetischem oder synthetischem hydrophobem Fasermaterial, insbesondere Textilmaterial, das darin besteht, die erfindungsgemässen Azofarbstoffe auf das genannte Material aufzubringen. Das genannte hydrophobe Fasermaterial ist vorzugsweise textiles Polyestermaterial. Weitere Substrate, die durch das erfindungsgemässe Verfahren behandelt werden können sowie bevorzugte Verfahrensbedingungen sind vorstehend bei der näheren Erläuterung der Verwendung der erfindungsgemässen Azofarbstoffe zu finden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist das durch das genannte Verfahren bedruckte hydrophobe Fasermaterial, vorzugsweise Polyester-Textilmaterial.

Die erfindungsgemässen Azofarbstoffe der Formel (1) eignen sich ausserdem für moderne Aufzeichnungsverfahren, wie z.B. Thermotransfer-Printing oder Ink-Jet-Printing.

Die nachfolgenden Beispiele dienen der Veranschaulichung der Erfindung. Darin sind, sofern nicht anders angegeben, die Teile Gewichtsteile und die Prozente Gewichtsprozente. Die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben. Die Beziehung zwischen Gewichtsteilen und Volumenteilen ist dieselbe wie zwischen Gramm und Kubikzentimeter.

Beispiel 1:

75,8 Teile 4-Aminoazobenzol-3,4-disulfonsäure werden in 800 ml deionisiertem Wasser bei 50 °C aufgelöst. Dann kühlt man auf 10°C ab, säuert mit 25ml Salzsäure (37%) an und gibt 150g Eis dazu. Zu dieser Lösung gibt man innerhalb 30 min bei 5°C und einem pH-Wert von ca 0,8 Natriumnitrit-Lösung (4M). Nach weiteren 15 min gibt man 4 ml Aminosulfonsäure (1 M) und stumpft den pH-Wert mit Natriumhydrogencarbonat auf 6 ab.

44,6 Teile Cyanomethyl-benzimidazolopyridon (Kupplungskomponente) werden in 1000 ml Ethanol (50%) bei 60°C eingetragen. Man erhöht den pH-Wert mit NaOH (30%) auf 9 und rührt die Mischung bis eine feine Suspension entsteht. Diese wird filtriert und der Rückstand zweimal mit je 25 ml Ethanol und deion. Wasser nachgewaschen.

Die Lösung der Kupplungskomponente (60°C) wird innerhalb von 90 min unter Rühren in die Diazoniumsalz-Lösung getropft, wobei die Temperatur der Lösung bei 10°C und der pH-Wert bei ca 6 gehalten wird. Nach einer weiteren Stunde lässt man die Lösung langsam auf Raumtemperatur kommen. Die Reaktion ist nach weiteren 4 h beendet. Der Rückstand wird abgesaugt, dreimal mit je 50 ml NaCl-Lösung (5%)

gewaschen und unter Vakuum (100mbar) bei 90°C getrocknet. Ausbeute: 138 Teile, die noch Salz enthalten. Ausbeute Produkt: 90 Teile.

#### Beispiel 2:

22,4 Teile des Produkts aus Beispiel 1 werden in 1800 ml Wasser eingetragen und dann die Mischung auf 80°C erwärmt. Man filtriert die Lösung über einen Papierfilter und gibt dann 19,6 Teile Tetrabutylammoniumbromid und 1800 ml Isobutylmethylketon unter starkem Rühren dazu. Mit Ameisensäure wird der pH-Wert auf ca 3,8 eingestellt, dann wird die organische Phase abgetrennt. Diese wird über Aktivkohle filtriert, dann wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Man erhält 30,8 Teile rotes Produkt.

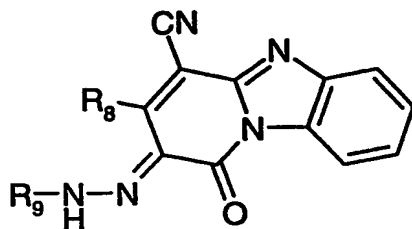
#### Beispiel 3:

3,66 Teile 2,4-Dinitroanilin werden in 20 ml Schwefelsäure (konz.) aufgelöst und auf 30°C erwärmt. Zu dieser Lösung tropft man langsam 20 ml Eisessig (99%) unter Eiskühlung und anschliessend 6,35 Teile Nitrosylschwefelsäure (40%), wobei die Temperatur 15°C nicht überschreiten sollte. Die resultierende Lösung lässt man 1 h bei Raumtemperatur rühren, dann gibt man 6,49 Teile Sulfo-cyanomethyl-benzimidazolpyridon Natriumsalz in 8 ml Eisessig (99%) unter externer Eiskühlung zu der Lösung und rührt weitere 5 h bei Raumtemperatur. Die Lösung wird anschliessend auf 300 ml Eis gegossen, der scharlachrote Niederschlag über einen Glasfaserfilter abgesaugt und unter Vakuum (100 mbar) bei 60 °C getrocknet. Das so erhaltene Produkt wird anschliessend wie unter Beispiel 2 beschrieben in das Tetrabutylammoniumsalz überführt. Ausbeute: 1,03 Teile scharlach rotes Pulver.

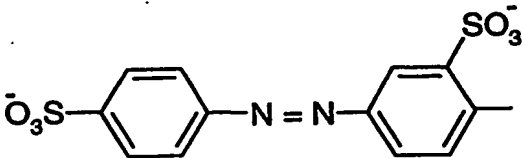
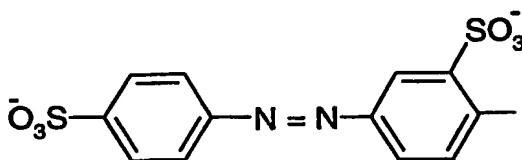
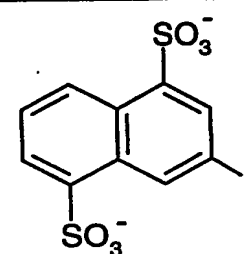
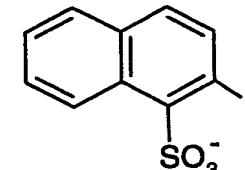
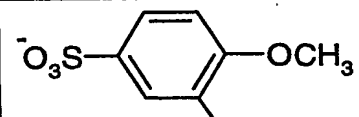
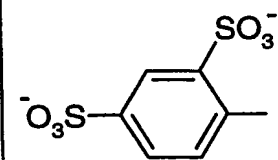
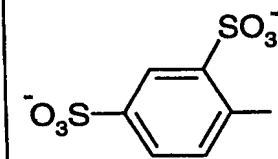
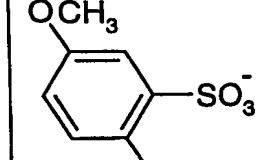
#### Beispiele 4-44:

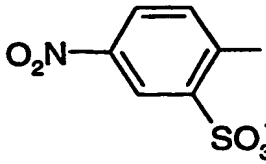
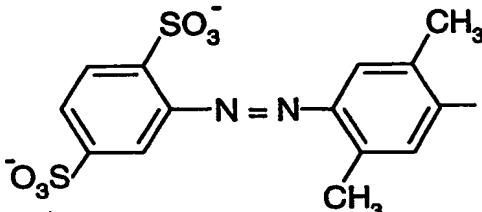
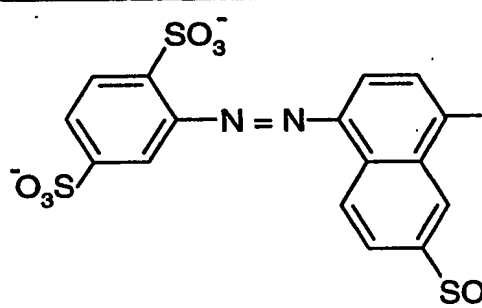
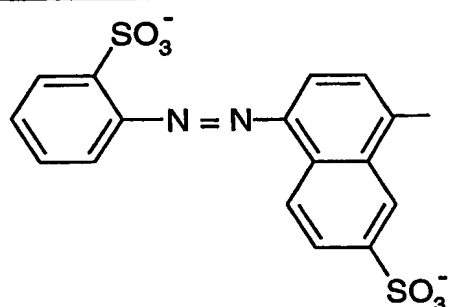
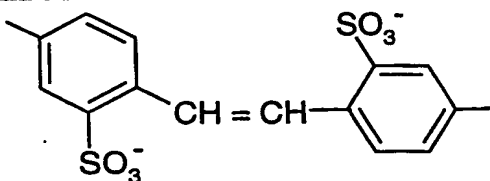
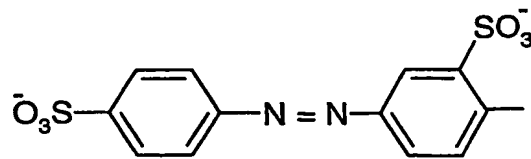
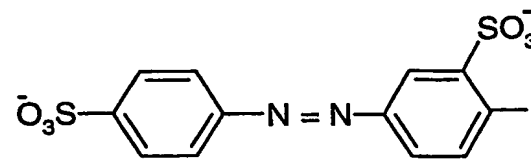
Gemäss den in den Beispielen 1, 2 und 3 beschriebenen Verfahren können ebenfalls die in den folgenden Tabellen 1 bis 3 aufgeführten Verbindungen mit den angegebenen Nuancen hergestellt werden

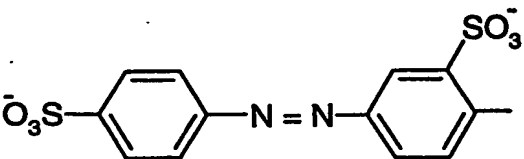
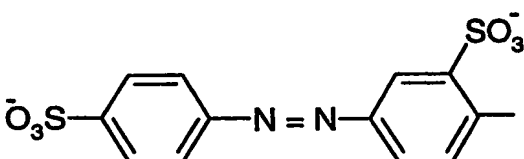
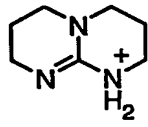
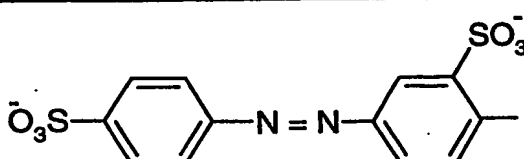
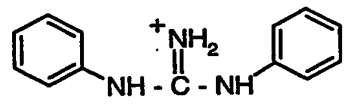
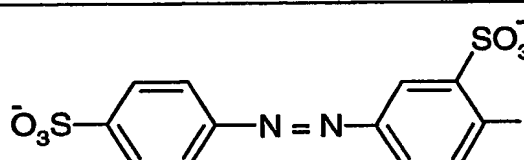
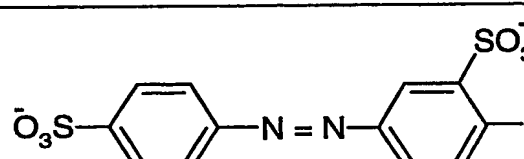
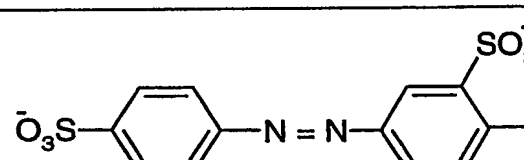
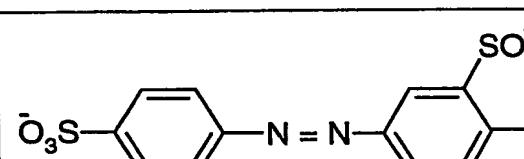
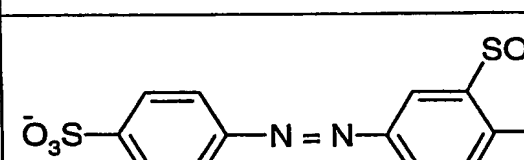
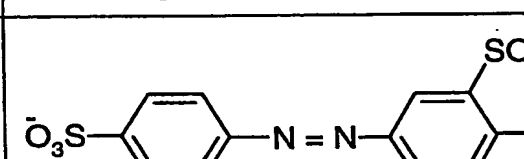
Tabelle 1



Bsp.	R <sub>8</sub>	R <sub>9</sub>	Kation	Nuance
4	Methyl		$N^+[(CH_2)_3CH_3]_4$	Scharlach
5	Methyl		Primene 81	Scharlach
6	Methyl		$N^+(C_{16}H_{33})(CH_3)_3$	Scharlach
7	Methyl		$N^+(C_{10}H_{21})_2(CH_3)_2$	Scharlach
8	Isopropyl		Primene 81H <sup>+</sup>	Orange
9	Methyl		Primene 81H <sup>+</sup>	Rot

10	Methyl		$N^+[(CH_2)_3CH_3]_4$	Rot
11	Phenyl		$N^+[(CH_2)_3CH_3]_4$	Rot
12	Methyl		Primene 81H <sup>+</sup>	Scharlach
13	Methyl		$N^+[(CH_2)_3CH_3]_4$	Orange
14	Methyl		Primene 81H <sup>+</sup>	Scharlach
15	Methyl		Primene 81H <sup>+</sup>	Orange
16	Methyl		$N^+[(CH_2)_3CH_3]_4$	Orange
17	Methyl		$N^+(C_{10}H_{21})_2(CH_3)_2$	Scharlach

18	Phenyl		$N^+(C_{10}H_{21})_2(CH_3)_2$	Orange
19	Methyl		$N^+[(CH_2)_3CH_3]_4$	Violet
20	Methyl		$N^+[(CH_2)_3CH_3]_4$	Rot
21	Methyl		$N^+[(CH_2)_3CH_3]_4$	Violet
22	Methyl		Primene 81H <sup>+</sup>	Violet
23	Methyl		Primene 81H <sup>+</sup>	Rot
24	Methyl		$N^+[(CH_2)_3CH_3]_4$	Rot

25	Phenyl		$N^+[(CH_2)_3CH_3]_4$	Rot
26	Methyl			Rot
27	Methyl			Rot
28	Methyl		$\begin{matrix} +NH-C(CH_3)_3 \\ (CH_3)_2N-C-N(CH_3)_2 \end{matrix}$	Rot
29	Methyl		$CH_3(CH_2)_3-CH(C_2H_5)-CH_2-N^+H_2-CH_2CH(C_2H_5)-(CH_2)_3CH_3$	Rot
30	p-Me-thoxy-phenyl		$N^+[(CH_2)_3CH_3]_4$	Rot
31	Methyl		$\begin{matrix} +NH_2 \\ (CH_3)_2N-C-N(CH_3)_2 \end{matrix}$	Rot
32	Methyl		18 Krone 6 $Na^+$	Rot
33	$CF_3$		$N^+[(CH_2)_3CH_3]_4$	Scharlach

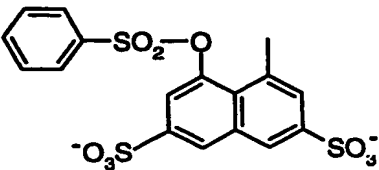
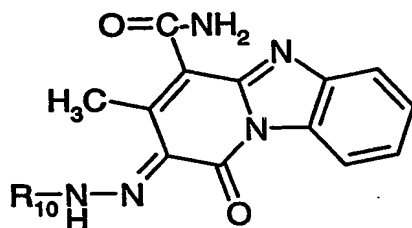
34	Methyl		$N^+[(CH_2)_3CH_3]_4$	rot
----	--------	---	-----------------------	-----

Tabelle 2



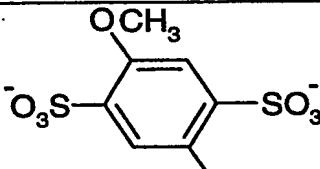
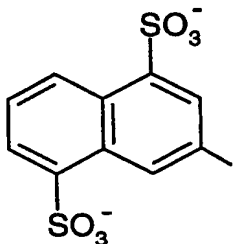
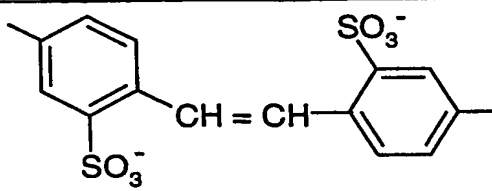
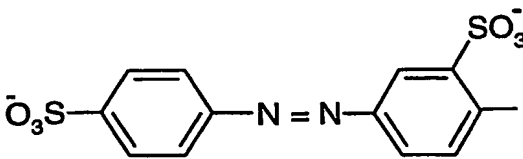
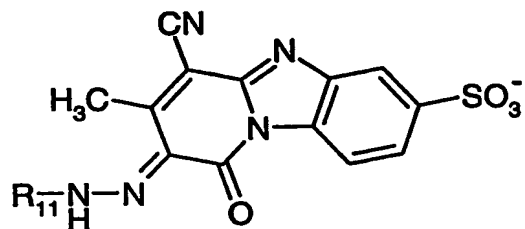
Bsp.	$R_{10}$	Kation	Nuance
35		Primene 81H <sup>+</sup>	Orange
36		Primene 81H <sup>+</sup>	Orange
37		Na <sup>+</sup>	Violet
38		$N^+[(CH_2)_3CH_3]_4$	Rot



Tabelle 3



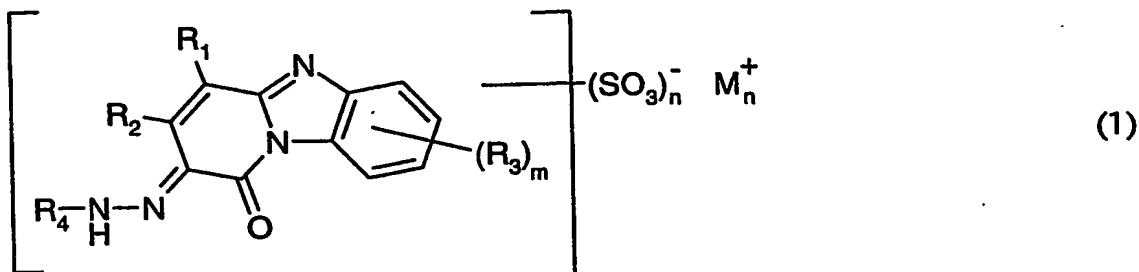
Bsp	R <sub>11</sub>	Kation	Nuance
39		Primene 81H <sup>+</sup>	Scharlach
40		Primene 81H <sup>+</sup>	Orange
41		N <sup>+</sup> [(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> ] <sub>4</sub>	rotstichiges Gelb
42		N <sup>+</sup> [(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> ] <sub>4</sub>	Scharlach
43		N <sup>+</sup> [(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> ] <sub>4</sub>	Orange
44		N <sup>+</sup> [(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> ] <sub>4</sub>	Orange

**Beispiel einer Holzbeize:**

3,0 Gewichtsteile des Azofarbstoffes der Formel (10),  
40,0 Gewichtsteile Ethylalkohol,  
40,0 Gewichtsteile 1-Methoxy-2-propanol und  
17,0 Gewichtsteile Isopropanol

## Patentansprüche

### 1. Azofarbstoffe der Formel



worin

$R_1$   $-\text{CN}$ ,  $-\text{COOR}_5$ ,  $-\text{CONR}_6\text{R}_7$ , oder ein heterocyclischer Ring ist,  $R_2$  unsubstituiertes oder substituiertes Alkyl, unsubstituiertes oder substituiertes Aryl,  $-\text{CF}_3$ ,  $-\text{COOR}_5$ ,  $-\text{CONR}_6\text{R}_7$  oder  $\text{COR}_5$  ist,  $R_3$  Wasserstoff,  $-\text{SO}_3\text{M}$ , Alkyl, Alkoxy, Alkylcarbonyl,  $-\text{NO}_2$ , Halogen ist,  $R_4$  substituiertes Aryl, substituiertes Heteroaryl oder ein Rest  $\text{Aryl-N=N-Aryl}$ , wobei der eine oder beide Arylreste in  $\text{Aryl-N=N-Aryl}$  unsubstituiert oder substituiert sind, oder ein Rest  $\text{Heteroaryl-N=N-Heteroaryl}$ , wobei der eine oder beide Heteroarylreste in  $\text{Heteroaryl-N=N-Heteroaryl}$  unsubstituiert oder substituiert sind, ist,  $R_5$  Wasserstoff, Alkyl oder unsubstituiertes oder substituiertes Aryl ist,  $R_6$  Wasserstoff, Alkyl oder unsubstituiertes oder substituiertes Aryl ist,  $R_7$  Wasserstoff, Alkyl oder unsubstituiertes oder substituiertes Aryl ist,  $\text{M}^+$  ein Kation ist,  $n$  eine Zahl 1, 2 oder 3 ist, und  $m$  eine Zahl 1, 2 oder 3 ist.

2. Azofarbstoffe gemäss Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass  $R_1$   $-\text{CN}$  oder  $-\text{CONH}_2$  ist.

3. Azofarbstoffe gemäss einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass  $R_2$  Methyl, Isopropyl,  $\text{CF}_3$  oder Phenyl ist.

4. Azofarbstoffe gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass

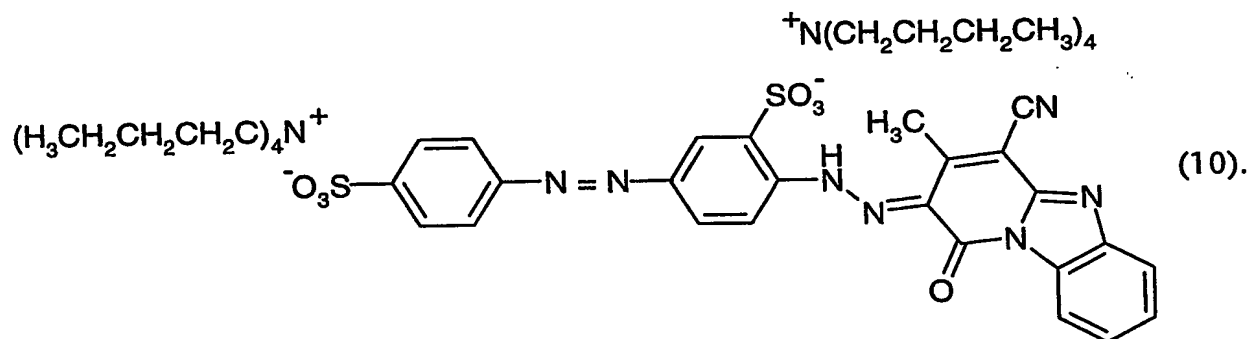
$R_3$  Wasserstoff oder  $-\text{SO}_3\text{M}$  ist.

5. Azofarbstoffe gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass  $R_4$  Phenyl ist, das durch Methoxy und/oder durch  $-\text{NO}_2$  und/oder durch  $-\text{CF}_3$  und/oder ein- oder mehrfach durch  $-\text{SO}_3\text{M}$  substituiert ist.

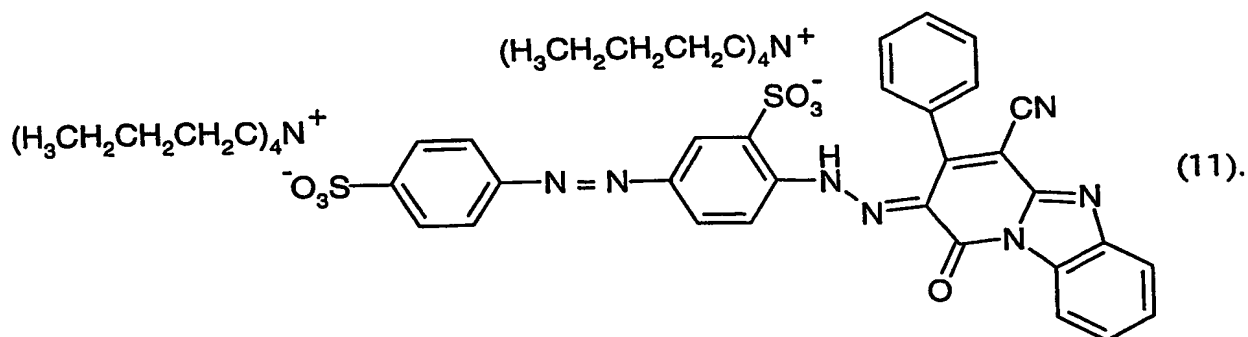
6. Azofarbstoffe gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass  $R_4$  Naphthyl ist, das ein- oder mehrfach durch  $-\text{SO}_3\text{M}$  substituiert ist.

7. Azofarbstoffe gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Kation  $\text{M}^+$  Primene 81,  $\text{N}^+[(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_4$ ,  $\text{N}^+(\text{C}_{16}\text{H}_{33})(\text{CH}_3)_3$  oder  $\text{N}^+(\text{C}_{10}\text{H}_{21})_2(\text{CH}_3)_2$  ist.

8. Azofarbstoff gemäss Anspruch 1 der Formel



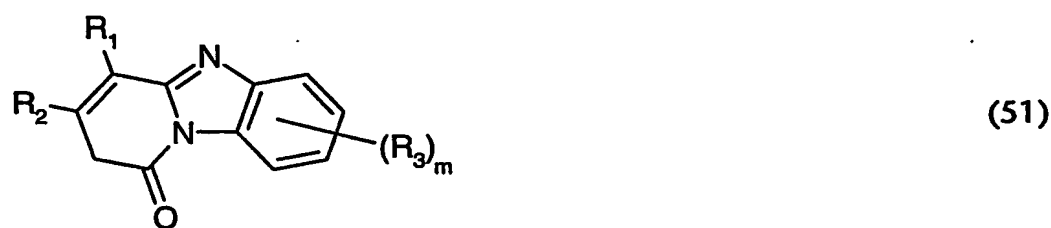
9. Azofarbstoff gemäss Anspruch 1 der Formel



10. Verfahren zur Herstellung der Azofarbstoffe der Formel (1) gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel



diazotiert und auf eine Kupplungskomponente der Formel



kuppelt, wobei  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ , und  $m$  die unter der Formel (1) angegebenen Bedeutungen haben und die Diazokomponente und/oder die Kupplungskomponente mindestens eine Sulfogruppe enthalten die anschliessend mit der geeigneten Base enthaltend das Kation  $M^+$  neutralisiert wird..

11. Verfahren zur Herstellung gefärbter Kunststoffe oder polymerer Farbpartikel, dadurch gekennzeichnet, dass man diesen Materialien einen oder mehrere Azofarbstoffe der Formel (1) gemäss Anspruch 1 einverleibt.

12. Verwendung der Azofarbstoffe der Formel (1) gemäss Anspruch 1 zur Herstellung gefärbter Kunststoffe oder polymerer Farbpartikel.

13. Die gemäss Anspruch 11 gefärbten Kunststoffe oder polymere Farbpartikel.

14. Eine wässrige Holzbeize enthaltend einen Azofarbstoff der Formel (1) gemäss Anspruch 1.

15. Verfahren zum Färben von Holz, dadurch gekennzeichnet, dass man eine wässrige Holzbeize gemäss Anspruch 14 verwendet.

16. Verwendung einer wässrigen Holzbeize gemäss Anspruch 14 zum Färben von Holz.

17. Das gemäss Anspruch 15 gefärbte Holz.

18. Verfahren zum Färben oder Bedrucken von halbsynthetischem oder synthetischem hydrophobem Fasermaterial, insbesondere Textilmaterial, dadurch gekennzeichnet, dass man einen oder mehrere Azoarbstoffe gemäss Anspruch 1 auf das genannte Material aufbringt oder diesem einverleibt.

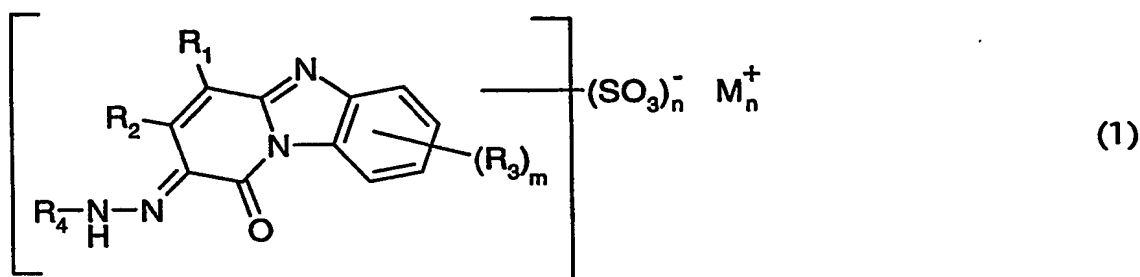
19. Verfahren gemäss Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass das hydrophobe Material, vorzugsweise Textilmaterial, aus Polyesterfasern besteht.

20. Das gemäss Anspruch 18 gefärbte oder bedruckte Material.

## In organischen Lösungsmitteln lösliche Azofarbstoffe

### Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft in organischen Lösungsmitteln lösliche Azofarbstoffe der Formel



worin  $\text{R}_1$   $-\text{CN}$ ,  $-\text{COOR}_5$ ,  $-\text{CONR}_6\text{R}_7$ , oder ein heterocyclischer Ring ist,  $\text{R}_2$  unsubstituiertes oder substituiertes Alkyl, unsubstituiertes oder substituiertes Aryl,  $-\text{CF}_3$ ,  $-\text{COOR}_5$ ,  $-\text{CONR}_6\text{R}_7$ , oder  $\text{COR}_5$  ist,  $\text{R}_3$  Wasserstoff,  $-\text{SO}_3\text{M}$ , Alkyl, Alkoxy, Alkylcarbonyl,  $-\text{NO}_2$ , Halogen ist,  $\text{R}_4$  substituiertes Aryl, substituiertes Heteroaryl oder ein Rest Aryl-N=N-Aryl, wobei der eine oder beide Arylreste in Aryl-N=N-Aryl unsubstituiert oder substituiert sind, oder ein Rest Heteroaryl-N=N-Heteroaryl, wobei der eine oder beide Heteroarylreste in Heteroaryl-N=N-Heteroaryl unsubstituiert oder substituiert sind, ist,  $\text{R}_5$  Wasserstoff, Alkyl oder unsubstituiertes oder substituiertes Aryl ist,  $\text{R}_6$  Wasserstoff, Alkyl oder unsubstituiertes oder substituiertes Aryl ist,  $\text{R}_7$  Wasserstoff, Alkyl oder unsubstituiertes oder substituiertes Aryl ist,  $\text{M}^+$  ein Kation ist,  $n$  eine Zahl 1, 2 oder 3 ist, und  $m$  eine Zahl 1, 2 oder 3 ist,

Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung zur Herstellung gefärbter Kunststoffe oder polymerer Farbpartikel, sowie als Drucktinten und Druckfarben, Anstrichstoffe und Holzbeizen.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

PCT Application  
**PCT/EP2003/050898**





**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**